



放射光を用いた Ni-MH 電池 充放電挙動変化のメカニズム解析

坂本廉, 西弘貴, 鈴木俊正, 小西俊輔, 加藤真樹, 坂本弘之
プライムアース EV エナジー株式会社

キーワード：Ni-MH 電池, 放射光 XRD, EXAFS, メモリ効果

1. 測定実施日

2017年7月6日	BL11S2	(2シフト)
2017年7月21日	BL5S2	(2シフト)
2017年8月29日	BL11S2	(1シフト)
2017年11月22日	BL5S1	(1シフト)

2. 概要

ニッケル水素 (Ni-MH) 電池は、放電途中で再充電を繰り返すことで、放電電圧の低下と充電電圧の上昇が観測される「メモリ効果」と呼ばれる現象が発生する。一般にメモリ効果の原因は、正極活物質である β -Ni(OH)₂ が過充電され生成する γ -NiOOH にあると考えられている[1]。しかし、筆者らが行った、低い SOC (State of Charge : 充電率) 領域で使用されメモリ効果が発生した正極からは、 γ -NiOOH の生成は確認されなかった。対して、リートベルト解析によって、メモリ効果が発生した β -Ni(OH)₂ は初期に対して積層不整が減少することがわかった。本結果により、メモリ効果が β -Ni(OH)₂ の結晶性変化から生じる可能性が示唆された。

3. 背景と研究目的

Ni-MH 電池は、大電流時の充電/放電特性に優れ、安全性が高いなどの特長を有している。しかし、放電途中で再充電を繰り返すことで、放電電圧の低下と充電電圧の上昇が観測される「メモリ効果」と呼ばれる現象が発生する (Fig.1)。佐藤らは、正極活物質である β -Ni(OH)₂ が過充電され生成する γ -NiOOH がメモリ効果の原因であるとしている[1](Fig.2)。これは、 γ -NiOOH の放電電位が β -NiOOH より低いためと考えられる。しかし、 γ -NiOOH が生成しにくいと考えられる低い SOC 領域 (ex. SOC0 ~40%) で使用してもメモリ効果と同様の現象が確認されるため、メモリ効果の真因は明らかとなっていない。そこで、本研究では、使用した SOC 領域に依らないメモリ効果の原因を明らかにすることを目的とした。

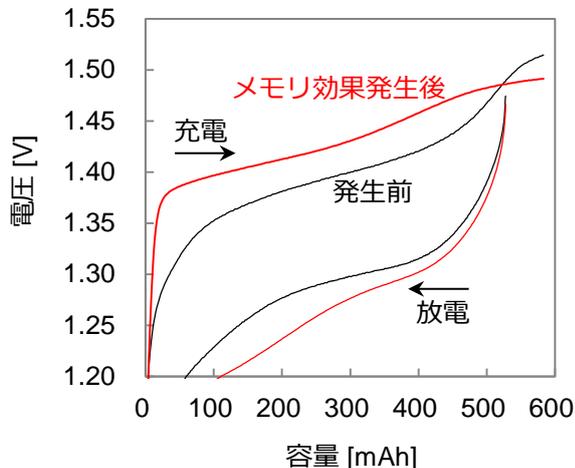


Fig.1 メモリ効果発生時の充放電曲線(一例)

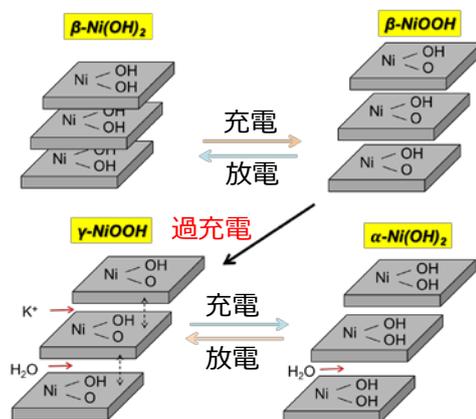


Fig.2 Ni(OH)₂ の充放電反応

4. 実験内容

本研究では、Ni-MH 電池を用いて種々の SOC 領域で電流値 5C (1C : 公称容量値の容量を有するセルを定電流放電して、1 時間で放電終了となる電流値)、環境温度 55°Cにて繰り返し充放電を行う事でメモリ効果による電圧変化が異なる電池を作製した。負極の劣化の影響を除くため、充放電前の負極と充放電を行った電池から抜き取った正極で新たに電池を作製した。その電池の充電電圧と初期の充電電圧の差を各充電容量にて積算した値 ($\int \Delta \text{Voltage}$) をメモリ効果による電圧変化とした (Fig.3)。

正極の放射光 XRD 測定は、あいちシンクロトロン光センターBL5S2 にてエネルギー18keV (測定波長 0.6889 Å)で行った。繰り返し充放電後の電池を分解し、正極活物質の粉末をリンデマンガラス製のキャピラリー ($\phi 0.2\text{mm}$) に詰めたものを測定試料とした。露光時間は 300 秒を 2 セットとした。Ni K 吸収端近傍の XAFS 測定は、1 測定あたり 10 分間で BL5S1 にて行った。

5. 結果および考察

充放電によってメモリ効果が発生した電池の充電時の電圧推移を Fig.3 に示す。種々の SOC 領域で充放電する事で、充電電圧挙動が異なっており、メモリ効果による電圧変化が異なる電池を作製出来た事が分かる。メモリ効果の発生原因として通説である $\gamma\text{-NiOOH}$ の生成を確認するため、初期の正極と、SOC0~40%で繰り返し充放電を行った電池の正極を SOC0~60%に調整し放射光 XRD を測定した (Fig. 4)。

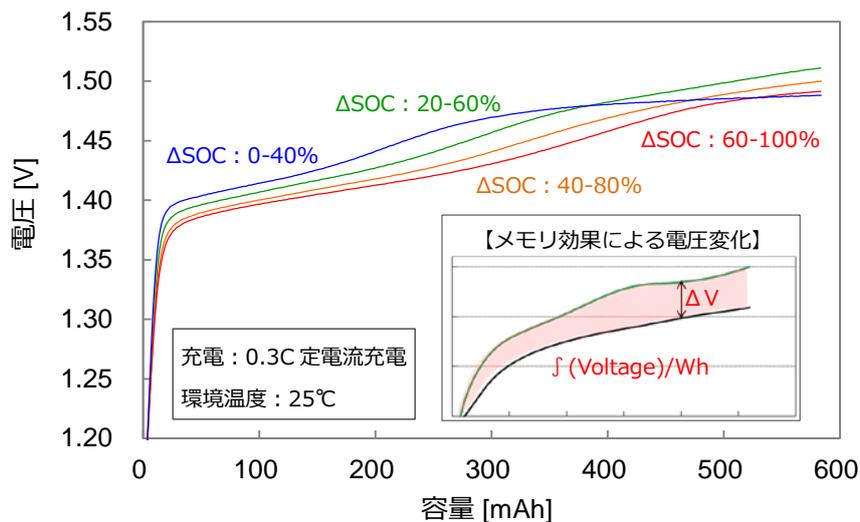


Fig.3 メモリ効果が発生した電池の充電挙動

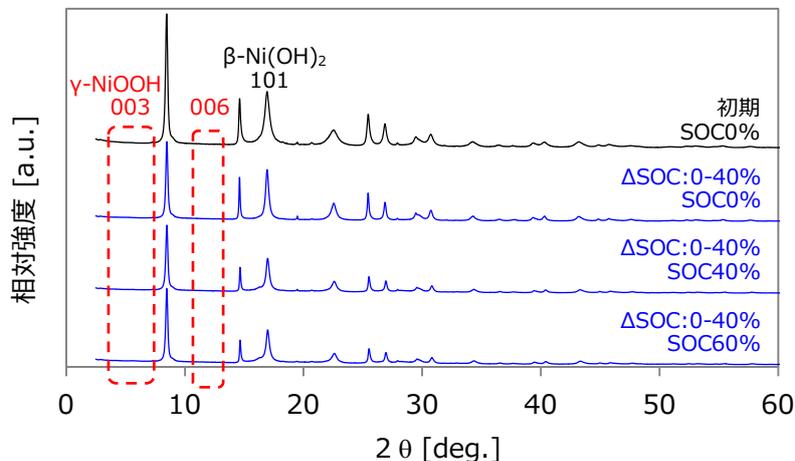


Fig.4 充放電を行った正極の放射光 XRD 測定結果

さらに、初期の正極と SOC0~40%で繰り返し充放電を行った電池の正極を SOC0~60%に調整し測定した試料に関して、Ni K 吸収端近傍の EXAFS スペクトルを測定し、その動径分布関数を得た。結果を Fig.7 に示す。r≒1.5 Å 付近の第一近接ピークは Ni-O 結合に由来し、r≒2.6 Å 付近の第二近接ピークは Ni-Ni 結合に由来する。各 SOC での Ni-Ni 結合のデバイワラー(DW)因子を求めるため、Artemis によるフィッティング解析を行った。解析のモデルとしては β -Ni(OH)₂ と β -NiOOH を使い、各モデルの比率は XANES 領域から求め、配位数はどちらも 6 に固定した。

解析の結果、各 SOC で初期より充放電後の方が DW 因子は小さくなり、充放電後は結晶欠陥が少ないことを示唆する結果となった (Fig.8)。この結果は XRD のリートベルト解析結果を支持するものとなった。

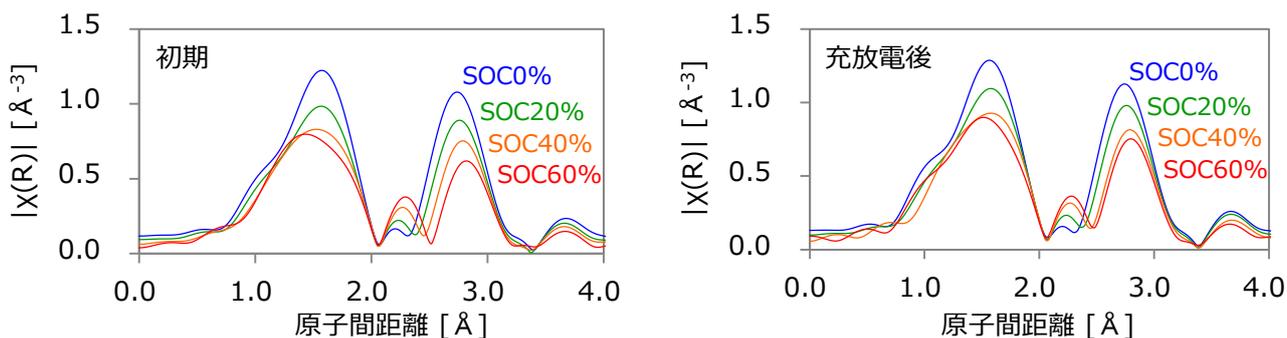


Fig.7 初期と充放電後の FT-EXAFS スペクトル

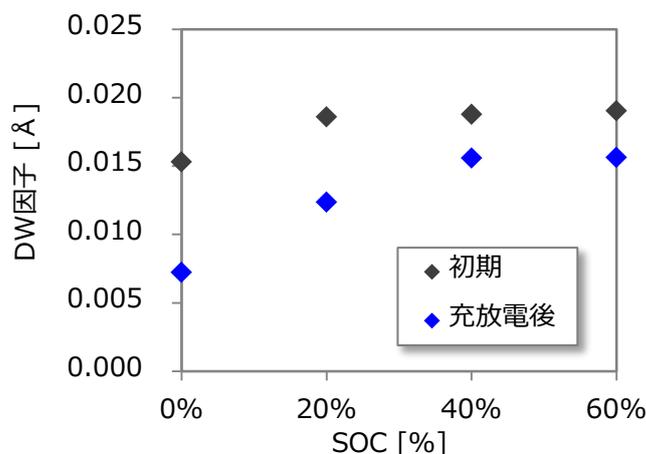


Fig.8 初期と充放電後の Ni-Ni 結合の DW 因子

6. 今後の課題

本研究により、 β -Ni(OH)₂ の積層不整が充放電挙動変化の鍵となることを明らかにすることができた。今後は、硬 X 線 XAFS による反応分布の可視化、軟 X 線 XAFS による Ni, O の電荷補償の詳細解析を行う予定である。

7. 参考文献

- [1]. Y. Sato *et al.*, *J. Power Sources*, **93**, (2001) 20-24
- [2]. C. Delmas *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **7**, (1997) 1439-1443
- [3]. M. Morishita, *et al.*, *Electrochemistry*, **76**, (2008) 802-807